

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333531

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-140295

(22) 出願日 平成8年(1996)6月3日

(31) 優先権主張番号 4 8 3 7 6 9

(32) 優先日 1995年6月7日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72) 発明者 ジョン ウェイビン リン

アメリカ合衆国 14580 ニューヨーク州

ウェブスター モンロー オストロン

パーク 1133

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インクジェットインク組成物

(57) 【要約】

【課題】 長い待機時間、優れた安定性、高光学濃度が得られる水性インクジェット組成物を提供する。

【解決手段】 粒子の少なくとも70%が0.1  $\mu$ m未満の直径を有し、他の粒子が0.1  $\mu$ mに等しいか又はそれ以下の直径を有する、粒度分布を有する顔料粒子を含む顔料分散液と、アルデヒドナフタレンスルホネート分散剤と、水を含む水性インクジェットインク組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 粒子の少なくとも 70% が 0.1  $\mu\text{m}$  未満の直径を有し、他の粒子が 0.1  $\mu\text{m}$  に等しいか又はそれ以下の直径を有する、粒度分布を有する顔料粒子を含む顔料分散液と、

(b) アルデヒドナフタレンスルホネート分散剤と、

(c) 水と、

を含む水性インクジェットインク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インク組成物に係り、より詳細には、インクジェット印刷プロセスのために特に適した顔料水性インク組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット印刷は、電子式デジタル信号にตอบสนองして、用紙又は透明フィルムのような基体（記録材料）に付着される（吹き付けられる）インクの液滴を生成するノンインパクト（非衝撃式）方法である。サーマル又はバブル（気泡）ジェット式ドロップオンデマンドインクジェットプリンタは、オフィスや家庭でのパーソナルコンピュータのための出力として広く用いられてきた。

【0003】 既存のサーマルインクジェット印刷において、プリントヘッドは米国特許第 4,463,359 号に開示されているように、一般に、一つ以上のインクジェットエジェクタを備えており、各エジェクタは、一端でインク供給チャンバ又はマニホールドと連通するチャンネル、及び他端でノズルと呼ばれる開口部を有するチャンネル、を含んでいる。サーマルエネルギー発生装置、通常、レジスタは、これらのノズルから所定の位置を置いて各チャンネル内に配置されている。これらのレジスタは、現在のパルスによって個別にアドレスされ、インクを瞬時に蒸発させ、次いでインクの液滴を押し出す気泡を形成する。気泡が大きくなるにつれて、インクはノズルから急速に膨出し、インクの表面張力によってメニスカスとして一時的に（気泡内に）収容される。これは非常に一時的な現象であり、インクはプリントシートへ向かって速やかに移動する。気泡が崩壊し始めるにつれて、ノズルと気泡の間のチャンネル内にまだ残っているインクは崩れ始めた気泡へ向かって移動し始める。このため、ノズル内のインク体積の収縮が生じ、これによって、膨出するインクが液滴としてノズルから分離されることになる。追加のインクのフィードによって、一枚の用紙などのプリントシートへ向かって液滴を移動するための運動量や速さが供給される。インクの液滴はレジスタが起動された時のみに放出されるので、このタイプのサーマルインクジェット印刷は、「ドロップ・オン・デマンド」式プリントとして公知である。連続ストリーム方式又は音響方式のような他のタイプのインクジェット印刷も公知である。

【0004】 単一カラーインクジェット印刷装置において、プリントヘッドは一般にエジェクタの線形アレイを備え、このプリントヘッドは、プリントシートを固定式プリントヘッドに対して又はその逆に対して又はその両方に対して移動することによって、プリントシートの表面に対して移動される。いくつかのタイプの装置において、比較的小さなプリントヘッドはタイプライタと同様に、スワス（印刷幅）内を何度も横切ってプリントシートを往復する。或いは、エジェクタのアレイから構成され、プリントシートの全幅に広がるプリントヘッドは、「全幅アレイ（FWA）」プリンタとして公知のプリンタにおいて、プリントシートの下を一回通過してフルページ（全頁）画像を形成することが可能である。プリントヘッド及びプリントシートが互いに対して移動される時、プリントヘッド内のサーマルエネルギージェネレータを、一定期間、選択的に起動させるために像データを使用することによって、所望の画像がプリントシート上に形成される。

【0005】 高い解像度のプリンタが要求されるにつれて、インクジェットプリンタ内のノズルの寸法は小さくされる。通常、ノズルの開口部は解像度が 300 dpi プリンタではその幅又は直径が約 50~80  $\mu\text{m}$  であるが、600 dpi プリンタの出現によってノズルの開口部は一般にその幅又は直径が約 10~40  $\mu\text{m}$  となっている。これらの小さな寸法には小さなノズル開口部を塞がないインクが必要とされる。

【0006】 従って、インクジェットインクの臨界必要条件は、空気に晒された時にインクがプリントヘッド開口部内で流体状態を維持できる能力である。これによって、プリントヘッドは、非使用期間、即ち待機時間（latency）後又は滅多に使用しないノズルの動作期間中も作用することができる。全てのインクジェットプリンタの主な問題は、動作期間中及び動作と動作の合間に発生するノズルのプラグゲージ（塞栓）又はクロッキング（目詰り）である。これはノズルの開口部から有機溶媒又は水が蒸発することによって発生する。色素ベースのインク中では、色素又は固形添加物のような溶解性の組成物の結晶化又は沈殿化を発生し得る。顔料ベースインク中では、この蒸発は、分散剤の沈殿、顔料分散液の凝集若しくは凝結、又は固体添加物の沈殿を生じ得る。

【0007】 初期の蒸発によって、一般に、粘度が高くなり、この粘度は、ノズルがインクの液滴を着弾（吐出）する（fire）能力に影響を与える粘度を高くさせる。このため、インクの蒸発率を低下させる添加物が開発された。しかしながら、これらの添加物はインクの蒸発の問題を完全に解決するものではない。従って、特に、顔料ベースのインクに関しては、ノズルのクロッキングの問題を残したままとなっている。

【0008】 プラグゲージの初期においては、画像又は英数文字に歪みが生じる。これは本来意図された位置か

らずれたインクの液滴として現れる。二つの液滴が意図されるターゲット（目標）位置から等しく離間されて形成される時もあるし、小さな多数の付随液滴が形成される時もある。この液滴が、時折、目標の位置に達するが、液滴体積が小さいため、より低い光学（印字）濃度の画像しか形成されない。最終的に、プラグ（塞栓）ノズルによってインクの着弾が不可能となり、画像が生成されなくなる。

【0009】インクジェットプリンタは、非使用時には、気密チャンバ内のプリントヘッドカートリッジを密封することにより、プリントヘッドノズルからの溶媒の余分な蒸発を防止するように設計されている。しかしながら、これらのデバイスはゴム製シールに形成される乾燥したインクの堆積が原因でプリンタの連続的な使用に耐えられなくなり、従って、当該システムはその気密条件を失ってしまう。ノズルのクロッキングを防止するために使用される他のデバイスは、ノズルの表面に形成される固体を取り除くワイパである。このデバイスは、プラグ（塞栓物）の厚みや、機械的除去にも耐えられるほど十分なプラグの硬さによってしばしば使用不可能となる。あらゆる付着物をノズルから取り除くための他のクロッキングの改善策は、強制空気又は真空吸引を使用することである。これらのデバイスはあまり有効ではないと共にプリンタの製造コストが著しく高くなる。

【0010】一般的に使用されるクロッキングを防止するためのメカニズムは、例えば、収集用受皿に向けて、非画像モードでプリントヘッドを着弾することによってノズルを清掃することである。この解決方法が最も効果的な改善方法であるが、それはインクがソフト又は非付着性プラグを形成することを必要とする。この非画像清掃プロセスを有効にするためには、ノズルでのインクの表面が機械的に又は付着的に弱性でなければならない。このようなプロセスはマトリック（Matrick）の米国特許第 5,205,861号に記述されている。

【0011】インクジェットインクに関して評価すべき重要な性質として、空気に晒された時にプリントヘッドの開口部又はノズル内でインクが流体のままの状態、従って、インクの液滴をその意図するターゲットに着弾することができる時間として待機時間即ち栓抜き（デキャップ）期間がある。待機時間は、 $5\text{ m/s}$ （ $100\text{ }\mu\text{s}$ 未満において  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  の距離を移動するインクに相当する）に等しいか又はそれ以上の速度を有するプリンタが、インクを首尾よく着弾するのを可能とする最大のアイドリング時間である。このテストは、プリントヘッド又はノズルの蓋を外すか又は栓を抜いた状態で、通常、相対湿度 15% で実行される。この時間間隔は、蓋を外されたプリントヘッドが液滴をはみ出さずに又は濃度を低下させずに、指定されたインク液滴を着弾するまでにかかる時間の最長時間である。

【0012】インクジェットインク、特に顔料ベースの

インクに対する他の重要な必要条件は、顔料分散液がインクジェットカートリッジ寿命を通じて安定したままであることである。色素ベースのインクジェットインクは、種々の基体に印刷された後、水堅牢性、汚れに対する抵抗力及び光堅牢性に対して影響を受けやすい。これに対して、顔料は、高い水堅牢性（耐水性）、汚れに対する抵抗力、及び光堅牢性を有する光学濃度の高い画像を広範多種の基体へ形成することができる。従って、顔料分散液が凝集及び／又は凝結及び沈降を避けるために安定化され得るならば、染料の代わりに顔料が好ましく選ばれる。クロッキング抑制剤として良好な共溶媒は、顔料分散液を不安定にさせるものもあるので、着色されたインクには使用不可能である。

【0013】顔料及び／又は色素の高い配合率を有するインクジェットインクに受容可能な待機時間及び安定性を提供しようとする試みに大きな努力が払われてきた。しかしながら、上記の所望される特徴の全てを満たすインクはまだ発見されていない。シュワルツ（Schwarz）への米国特許第 4,840,674 号は、色素、及び顔料の入っていない他のインク添加物と組み合わせられたスルホランを有するインクジェットインクを開示している。この特許の内容は本明細書中に援用されており、本発明の一部とする。

【0014】さらに、いくつかのインクジェットプリンタにおいては、より高い配合率の顔料を有するインクジェットインクが、単一パスで、即ち基体又は用紙にインクを追加塗布せずに、充分な光学濃度を提供することが要求される。いくつかのインクジェットプリンタは、汎用の 300 spi（インチ当たりのインクの滴数）のプリンタに比べて、例えば、高い解像度 600 spi を提供できるプリンタを提供できるように設計される。これらのデバイスにおいては、300 spi プリンタのノズルよりかなり細いインクジェットノズルのクロッキング又は塞栓を生じない精製されたインクが必要とされる。特に、ノズルの開口部は、300 spi プリンタではチャンネル幅又は直径が通常は約  $50\sim 80\text{ }\mu\text{m}$  であり、600 spi プリンタではチャンネル幅又は直径が約  $10\sim 40\text{ }\mu\text{m}$  である。

【0015】現在の市販されているインクジェットインク、例えば、HP 1200C インクは、少量の顔料を含む（インクの顔料配合率が 3 重量% 又はそれ以下である）。このようなインクは高い安定性を有しているが、種々の基体への単一パス又は塗布において充分な光学濃度を提供しない（光学濃度は 1.0 未満である）。

【0016】市販されている顔料及び顔料分散液を用いてインクジェットインクの顔料配合率を高くする努力が払われたが、結果的には望ましい安定性を有するインクは得られなかった（集塊又は凝集が増大した）。さらに、このようなインクのデキャップ期間又は待機時間は極めて短い（10 秒未満）ので、インクジェットプリン

タには適さない。

#### 【0017】

【発明が解決しようとする課題】従って、高解像度のインクジェットプリンタに使用できる水性インク組成物のための技術が必要とされる。なお、長い待機時間を提供すると共にインクジェットカートリッジの寿命を通して安定性を維持することができる顔料着色されたインクが必要とされる。また、単一塗布又は単一パスにおいて、高い光学濃度を提供することができる顔料着色されたインクが必要とされる。

#### 【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、当該分散液中の粒子の少なくとも70%が0.1μm未満の直径を有し、当該分散液中の他の粒子が0.1μmに等しいか又はそれ以下の直径を有する粒度分布を有する顔料粒子を含む顔料分散液、アルデヒドナフタレンスルホネート分散剤、及び／又は少なくとも一つのスルホン溶媒、を含む水性インクジェットインク組成物を提供する。

【0019】また、本発明は、像様方式でインク組成物を基体へ塗布することを含む高解像度のプリントプロセスに関する。このインク組成物は、顔料分散液と少なくとも1つの溶媒を有する。このインクは、10〜約40μmの範囲のチャンネル幅又は直径の少なくとも一つのノズルを有するプリンタにおいて少なくとも20秒の待機時間を有する。

【0020】また、本発明は、アルデヒドナフタレンスルホネート分散剤と顔料粒子を含む顔料分散液を形成し、1μmより大きい顔料粒子を前記顔料分散液から除去し、前記分散液とスルホン溶媒を混合することによって水性インク組成物の製造方法に関する。

【0021】本発明の態様は、(a)粒子の少なくとも70%が0.1μm未満の直径を有し、他の粒子が0.1μmに等しいか又はそれ以下の直径を有する、粒度分布を有する顔料粒子を含む顔料分散液と、(b)アルデヒドナフタレンスルホネート分散剤と、(c)水と、を含む水性インクジェットインク組成物である。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】本発明による水性インク組成物は、水堅牢性（耐水性）、光堅牢性、低生成物コスト、高い画像解像度、あらゆる基体への優れたプリント品質、高い液滴速度を有する優れた射出能力、より長い待機時間、単一パスでも最適な光学濃度を提供するより大きな液滴マス又は液滴容積、高速プリントを可能とする高周波応答性、プリントヘッドの優れた回復力及び持続性とインクの優れた安定性とプリントヘッドの目詰まりを無くすことを含む多数の利点を提供する。

【0023】本発明のプロセスに使用されるインクの液体ビヒクルは、水で構成されてもよいし、或いは、水と混和性の有機成分、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリ

ン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、エーテル、カルボキシル酸、エステル、アルコール、エタノール、オルガノスルフィド、オルガノスルホキシド、スルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、アルコール誘導体、カルビトール、ブチルカルビトール、セルソルブ、エーテル誘導体、アミノアルコール、ケトン、及び他の水との混和性の物質とこれらの混合物を含むことができる。

10 【0024】水及び水と混和性の有機液体の混合物が液体ビヒクルとして選ばれる時、水対有機物の比は、任意の有効範囲、以下の範囲に限定されるものではないが、一般に、約100:0〜約30:70、好ましくは、約97:3〜約50:50である。液体ビヒクルの非水成分は、一般的には、水の沸点（100℃）より高い沸点を有する湿潤剤として作用する。上記の顔料分散液は、インクジェットインク内の異なる湿潤剤又は溶媒と混合される。これらの湿潤剤又は溶媒は、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリ

20 コール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,5 ペンタジオール、1,6 ヘキサジオール、2-10のカーボン原子を含むジオールとトリオール、スルホキシド（例えば、ジメチルスルホキシド、アルキルフェニルスルホキシド等）、スルホン（例えば、スルホラン、ジアルキルスルホン、アルキルフェニルスルホン等）、アミド（例えば、N,N-ジアルキルアミド、N,N-アルキルフェニルアミド、N-メチルピロリジノン、N-シクロヘキシルピロリジノン、N,N-ジエチルト

30 アミド等）、エーテル（例えば、アルコールのアルキルエーテル誘導体、エーテルジオール、及びブチルカルビトールを含むエーテルトリオール、アルキルポリエチレングリコール等）、尿素、ベタイン、及び上記物質のチオ（硫黄）誘導体（例えば、チオエチレングリコール、トリチオエチレングリコール等）を含んでいる。所望される浸透剤、界面活性剤、水溶性ポリマー、pH緩衝液、殺生剤、キレート化剤（EDTA等）、及び必要に応じて添加剤も使用され得る。本発明のプロセスに使用されるインク中の液体ビヒクルの量は、以下の範囲に限定されるものではないが、約55〜約99.5重量%、好ましくは、約55〜約95重量%、より好ましくは、約60〜約90重量%である。

【0025】本発明によれば、特定の溶媒及び／又は湿潤剤が優れたデキャップ期間又は待機時間を提供することがわかった。例えば、この種の溶媒は、スルホン（例えば、スルホラン（テトラメチレンスルホン）、ジアルキルスルホン、アルキルフェニルスルホン等）、スルホキシド（例えば、ジメチルスルホキシド、アルキルフェニル、スルホキシド等）、アミド（例えば、ジアルキルアミド、N,N-アルキルフェニルアミド、N-メチルピロリ

ジノン、N-シクロヘキシルピロリジノン、N,N-ジエチルトルアミド等)、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール(100~900)、グリセリン、1,2,4-トリヒドロキシブタン、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン、1,3-ジメチルイミダゾリドン、又は上記物質のチオ(硫黄)誘導体(例えば、チオエチレングリコール、トリチオエチレングリコール等)を含んでいる。最も好ましい溶媒は、スルホランである。本発明による溶媒は、スルホラン単独を、上記に示した他の共溶媒と組み合わせたスルホランを、又はスルホランなしの一つ以上の溶媒を、含むことができる。しかしながら、本発明による最も好ましいインク組成物はスルホランを含む。本発明の組成物に使用されるスルホランの量は、以下の範囲に限定されるものではないが、0~約50重量%、好ましくは約1~40重量%、最も好ましくは、約10~20重量%の範囲である。本発明のインク組成物に使用される他の共溶媒の量は、スルホランと組み合わせて使用された場合、以下の範囲に限定されるものではないが、1~約40重量%、好ましくは約2~約20重量%、最も好ましくは、約4~約10重量%である。スルホランが本発明の組成物に使用されない時、この組成物における一つ以上の溶媒の量は、以下の範囲に限定されるものではないが、約1~約60重量%、好ましくは約10~約50重量%、約最も好ましくは20~約40重量%である。好ましい共溶媒はトリメチロールプロパン(TM P)である。

【0026】本発明のインク組成物のための着色剤は、顔料即ち一つ以上の顔料の混合物である。この顔料としては、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、ブルー、グリーン、ブラウン、それらの混合物等とすることができる。適切なブラックの顔料の例としては、種々のカーボンブラック、例えば、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等を含む。有色顔料は、レッド、グリーン、ブルー、ブラウン、マゼンタ、シアン、及びイエローの粒子とそれらの混合物を含む。マゼンタ顔料の例示的な例は、C I 60710、C I ソルベントレッド19等としてカラーインデックスにおいて識別される2,9-ジメチル置換キナクリドン及びアントラキノンを含む。適切なシアン顔料の例示的な例は、C I 74160(C I ピグメントブルー)としてカラーインデックスにリストされた、銅テトラ-4-(オクタデシルスルホンアミド)フタロシアニン、X型銅フタロシアニン顔料、及びカラーインデックスにおいてC L 69810、スペシャルブルーX型2137等として識別されるアントラダントレン(Anthradanthrene)ブルーを含む。選択され得るイエローの顔料の例示的な例は、ダイアリーライド(diarylide)イエローの3,3-ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド、カラーインデックスにおいてC I 12700のC L ソルベントイエロー16として識別されるモノアゾ顔料、カラーインデッ

クスにおいてフォロン(Foron)イエローSE/GLN、C L ディスパーズド(Dispersed)イエロー33として識別されるニトロフェニルアミンスルホンアミド、2,5-ジメトキシ-4-スルホンアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-dジメトキシアセトアセトアニリド、パーマネントイエローFGL等を含む。顔料の他の例は、以下を含む：ノルマンジーマゼンタ(Normandy Magenta)RD-2400(ポールアーリッヒ(Paul Uhlich)社、パリオゲンバイオレット(Paliogen Violet)5100(バスフ(BASF)社)、パリオゲンバイオレット5890(バスフ社)、パーマネントバイオレットVT2645(ポールアーリッヒ社)、ヘリオゲングリーンL8730(バスフ社)、アーガイルグリーン(Argyle Green)XP-111-S(ポールアーリッヒ社)、ブリリアントグリーントナー(Brilliant Green Toner)GR0991(ポールアーリッヒ社)、ヘリオゲンブルー(Heliogen Blue)L6900、L7020(バスフ社)、ヘリオゲンブルーD6840、D7080(バスフ社)、スーダンプルー(Sudan Blue)OS(バスフ社)、P V ファーストブルー(Fast Blue)B2G01(米国ヘキスト(American Hoechst))、アーガライトブルー(Irgalite Blue)BCA(チバガイギー(Ciba-Geigy))、パリオゲンブルー6470(バスフ社)、スーダンIII(マセソン、コールマン、ベル社(Matheson, Coleman, Bell))、スーダンII(マセソン、コールマン、ベル社)、スーダンIV(マセソン、コールマン、ベル社)、スーダンオレンジG(アルドリッヒ(Alldrich)社)、スーダンオレンジ220(バスフ社)、パリオゲンオレンジ3040(バスフ社)、オルトオレンジ(Ortho Orange)OR2673(ポールアーリッヒ社)、パリオゲンイエロー152、1560(バスフ社)、リトールファーストイエロー(Lithol Fast Yellow)0991K(バスフ社)、パリオトルイエロー(Paliotol Yellow)1840(バスフ社)、ノボパーミイエロー(Novoperm Yellow)FG1(ヘキスト)、パーマネントイエローYE0305(ポールアーリッヒ社)、ルモゲンイエロー(Lumogen Yellow)D0790(バスフ社)、スコーゲルブ(Suco-Gelb)L1250(バスフ社)、スコーイエローD1355(バスフ社)、ホスタパームピンク(Hostaperm Pink)(米国ヘキスト)、ファナルピンク(Fanal Pink)D4830(バスフ社)、シンカシャマゼンタ(Cinquasia Magenta)(デュボン社)、リトールスカーレットD3700(バスフ社)、トリジンレッド(Tolidine Red)(アルドリッヒ社)、サーモプラスト(Thermoplasto)NSDPS PA用スカーレット(カナダのユージンクールマン社(Ugine Kuhlmann))、E. D. トルイジンレッド(Toluidine Red)(アルドリッヒ社)、リトールルービントナー(Lithol Rubine Toner)(ポールアーリッヒ社)、リトールスカーレット4440(バスフ

社)、ボンレッド (Bon Red) C (ドミニオンカラー社 (Dominion Color. Co.)), ロイヤルブリリアントレッド RD-8192 (ボールアーリッヒ社)、オラセトピンク (Oracet Pink) RF (チバガイギー)、パリオゲンレッド 3871K (バスフ社)、パリオゲンレッド 3340 (バスフ社)、及びリトールファーストスカーレット L4300 (バスフ社)。更に適切な市販の顔料分散液は、ホスタファイン (Hostafine) ブラック T、ホスタファインブラック TS、ホスタファインイエロー HR、ホスタファインイエロー GR、ホスタファインレッド FRLL、ホスタファインレッド F6B、及びホスタファインブルー B2G を含むヘキストより入手可能なホスタファインと、レバニルブラック (Levanyl Black) A-SF、ディスパーズッドブラック 006607、ルコニルイエロー (Luconyl Yellow) 1250、バソフレックスピンク (Basoflex Pink) 4810、ルコニル (Luconyl) ブルー 7050 を含むバスフ社より入手可能な分散液と、サンケミカル (Sun Chemical) 社から入手可能なサンスペース (Sunsperse) 9303 等と、を含む。以下に基準が記述されている他の適切な顔料も選択され得る。好ましい顔料分散液は、カーボンブラック、例えば、ホスタファイン (T 及び TS)、サンスペース 9303、及びレバニルブラック A-SF を含む。この内、レバニルブラック A-SF が最も好ましい。

【0027】本発明によれば、本明細書中に記述されるプロセスによって調製される顔料分散液をインク組成物に用いてもよい。そのような分散液は、顔料を分散剤と他の任意の添加剤とに混ぜることによって提供される。これらの顔料は、以下に例示する他の顔料に加えて本明細書中にリストされた顔料を含むことができる。他の顔料は、例えば、ホスタパールピンク、CI ピグメントレッド 9、146 及び 184、フタロシアニン (CI ピグメントブルー 15、15:4 等)、メタルフタロシアニン誘導体 (例えば、銅フタロシアニン及びその誘導体、バナジルフタロシアニン等)、CI ピグメントイエロー 13、83、85 等、ダイレクトイエロー (Direct Yellow) 157 等、及びラベン (Raven) 5250、ラベン 5000、ブラックパール (Black Pearl) L、ブラックパール 1300、リーガル (Regal) 330、ボルカン (Volcan) XC-72C を含むカーボンブラック等である。本発明による好ましい顔料は、コロンビアケミカルコーポレーション (Columbian Chemical Corporation) より入手可能なカーボンブラックラベン 5250 である。

【0028】好ましくは、インクがサーマルインクジェットプリンタに使用される時、液体ビヒクル中で粒子の安定したコロイド懸濁液を可能にすると共に、インクチャネル内のクロッキングを防止する程に顔料粒度は小さい。好ましい粒子平均直径は、以下の範囲に限定される

ものではないが、一般に約 0.001~約 5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは、約 0.01~約 3  $\mu\text{m}$  である。より好ましい顔料粒度は、粒子の少なくとも 70% が 0.1  $\mu\text{m}$  未満の粒子であり、1.0  $\mu\text{m}$  より大きい粒子を持たない粒子を含む (ホダカ CAPA 700 粒度分析装置で測定)。より好ましくは、顔料粒度が、粒子の少なくとも 90% が 0.1  $\mu\text{m}$  未満の粒子であり、1.0  $\mu\text{m}$  より大きい粒子を持たない粒子を含む。

【0029】この顔料は任意の有効量でインク組成物中に存在しており、一般に、約 1~約 20 重量%、好ましくは約 3~約 10 重量%、より好ましくは約 4~約 9%、最も好ましくは、約 5~約 8 重量% であるが、この量の範囲外とすることもできる。

【0030】本発明によれば、この顔料は、一つ以上の分散剤中に分散される。これらの分散剤は、イオン成分と疎水成分を有さなくてはならない。適切な分散剤は、アニオン分散剤、例えば、スチレン又はナフタレンスルホネート、スチレン又はナフタレンスルホネート塩 (例:  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、アンモニウム等) 又はそれらの誘導体; アルデヒド (例: ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド等) との組合せ系; 及び水の存在する系を含む。このような分散剤は、ローマディー (Lomar D)、ダクサド 19 (Daxad 19)、ダクサドケー (Daxad K)、タモル SN (Tamol SN) 等を含む。より好ましい分散剤は、ナフタレンスルホネート、特に、2-ナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物、及びそれらの塩を含む。本発明の顔料対顔料分散液の比は、約 1/0.01~約 1/3、好ましくは、約 1/0.1~約 1/1、最も好ましくは、約 1/0.15~約 1/0.25 の範囲である。この縮合生成物中のナフタレン置換基対アルデヒドの量は、一般に約 1 対 1 であるが、この比は、所望される分子量を有する分散剤を得るために容易に調節され得る。この分散剤の残りは水からなる。この分散剤の平均分子量は、一般に、20,000 未満、好ましくは 13,000 未満、及びより好ましくは 10,000 未満である。顔料分散液は、顔料分散液を安定化させることができると共に粘度のような分散の性質に悪影響を与えない量の充分な分散剤を含むことが重要である。

【0031】また、他の添加剤が、本発明のインク中に存在してもよい。例えば、界面活性剤又は湿潤剤がこのインクに加えられ得る。これらの添加剤は、アニオン又は非イオンタイプであってもよい。適切な界面活性剤と湿潤剤はタモル SN (登録商標)、タモル LG (登録商標) を含み、例えば、ローム&ハース社 (RohmandHaa s Co., Ltd.) より入手可能なトリトン (Triton) (登録商標) 系のもの、マラスパース (Marasperse (登録商標) 系のもの、ガフ (GAF) 社から入手可能なイゲパル (Igepal) (登録商標) 系のもの、ターギオール (Tegitrol) (登録商標) 系のもの、E. I. デュポン・ド・

ネムール社 (E. I. Du Pont de Nemours & Co.) より入手可能なデュポノール (Duponol) (登録商標) 系のもの、ガフ社から入手可能なエマルファ (Emulphor) ON 870 及び ON 877、及び他の市販されている界面活性剤を含む。これらの界面活性剤又は湿潤剤は、以下の範囲に限定されるものではないが、一般に、0~約 15 重量%、好ましくは約 0.001~約 10 重量%、より好ましくは約 0.01~約 8 重量%の有効量で存在する。

【0032】また、ポリマー添加剤を本発明のプロセスに用いられるインクに加え、ミンクの粘度をあげることができる。このポリマー添加剤は、水溶性ポリマー、例えば、アラビアゴム、ポリアクリル塩、ポリメタクリレート塩、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリジノン、ポリビニルエーテル、澱粉、多糖、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドによって誘導されたポリエチレンイミン、例えば、DKS インターナショナル (日本、東京) から入手できるディスコール (Discole) (登録商標) シリーズ、テクサコ (Texaco) (テキサス州ベレール市) より入手可能なジェファミン (Jeffamine) (登録商標) シリーズ等を含む。ポリマー添加剤が、本発明のインク中に存在する量は、以下の範囲に限定されるものではないが、0~約 10 重量%、好ましくは約 0.001~約 8 重量%、より好ましくは約 0.01~約 5 重量%である。

【0033】本発明のプロセスに使用されるインクの他の任意の添加剤は、殺生剤、例えば、ダウシル (Dowicil) 150、200、及び 75、ベンゾアート塩、ソルビン酸塩等を含み、その量は以下の範囲に限定されないが、0~約 10 重量%、好ましくは約 0.001~約 8 重量%、より好ましくは約 0.01~約 4.0 重量%の量であり、浸透制御添加剤、例えば、N-メチルピロリジノン、スルホキシド、ケトン、ラクトン、エステル、アルコール、ブチルカリビトール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルピロリジノン、1,2-ヘキサジオール等を含み、その量は、以下の範囲に限定されないが、0~約 50 重量%、好ましくは約 5~約 40 重量%の量であり、さらに pH 制御剤、例えば、酸又は塩基、ホスフェート塩、カルボキシレート塩、亜硫酸塩、アミン塩等を含み、その量は以下の範囲に限定されないが、0~約 1 重量%、好ましくは約 0.001~約 1 重量%、より好ましくは約 0.01~約 1 重量%の量である。

【0034】適切なインク添加剤の他の例は、同時係続出願米国特許第 5,223,026 号及び同時係続出願米国特許第 5,207,825 号で開示された添加剤を含み、その開示内容はすべて本明細書中に援用され、本発明の一部とする。

【0035】本発明によれば、顔料分散液は、ステンレ

ス鋼ボール、セラミックチップ等のような任意の粉碎媒体の有無にかかわらず、少なくとも 1 つの分散剤 (例えば、ホルムアルデヒドナトリウムナフタレンスルホネート)、顔料、及び水を、磨砕機、サンドミル、ホモジナイザ、流動化装置、高速ミキサーなどのミキサーで混合することによって製造される。適切な顔料対分散剤の比率と磨砕時間が顔料の粒度を減らすために必要とされ、これにより適切な顔料分散液が提供される。磨砕時間は、一般に、約 10 分~約 24 時間、好ましくは約 20 分~約 8 時間、最も好ましくは約 30 分~約 1 時間の範囲にある。このように得られた顔料分散液が遠心分離され、濾過され、均一な粒子分布を提供すると共に、顔料の大きめの粒子を除去する。この遠心分離プロセスは任意であり、インクは顔料分散液を他のインク組成物と混合した後で濾過されてもよい。

【0036】本発明による水性インク組成物は、本明細書中で定義された顔料分散液を上記の溶媒、湿潤剤及び他のインク添加剤と混合することによって提供される。混合は均質処理、超音波処理 (sonification)、微量流動処理、機械的混合、磁気攪拌、高速噴射等を含む種々の方法によって行われる。超音波処理プロセスは、分散剤を均一に顔料分散液に分布させることによって均質な分散液を提供するので、好ましいとされる。

【0037】分散された顔料がそのままインクとして使用されてもよいが、完全に混合された顔料のインク混合物が、好ましくは、インクから大きな顔料粒子を取り去るために、ビン遠心分離機、調製用超遠心分離機、分析用超遠心分離機、带状遠心分離機、管状遠心分離機、円板遠心分離機、連続コンベヤー排出用分離遠心機、バスケット状遠心分離機、液体サイクロン等の市販されている装置を用いてバッチプロセス又は連続プロセスによって最初に遠心分離される。遠心分離は大きなサイズの粒子を除去するのに十分な時間をかけて、約 4,000~8,000 rpm の速さで実行されるべきである。連続的遠心分離プロセスは、インクから大きな顔料粒子の分離のために大量の顔料インクの商業生産に非常に有用である。また、インクは、好ましくは、ナイロン、ポリエステル、テフロン (登録商標)、ポリスルホン、及び他の適切なポリマー物質; 膜、多孔性セラミック媒体; クロス等から構成されたカートリッジを含む種々の市販濾過媒体を使用する濾過プロセスにかけられる。フィルタは、サイズが 3  $\mu$ m より大きい、好ましくは 1.2  $\mu$ m 以上、最も好ましくは 1  $\mu$ m より大きい粒子を除去するサイズのものでなければならない。任意の好適な濾過方法、例えば、連続及び/又はバッチ濾過方法が使用され得る。連続濾過方法は顔料インクの大規模生産に好ましい。インクから好ましくは 1  $\mu$ m より大きい粒子を除去するために遠心分離され濾過されたインクは、インクジェットを目詰まりさせない能力、長い待機時間や射出安定性のお陰で、インクジェットインクとしての使用に適



している。

【0038】本発明によれば、顔料分散液の表面張力は40ダイン/cm<sup>2</sup>より大きく、好ましくは45ダイン/cm<sup>2</sup>より大きく、より好ましくは50ダイン/cm<sup>2</sup>より大きい。本発明によるインク組成物は40ダイン/cm<sup>2</sup>より大きく、好ましくは45ダイン/cm<sup>2</sup>より大きく、より好ましくは50ダイン/cm<sup>2</sup>より大きい表面張力を有している。インク組成物の粘度は3.0 cps未満、好ましくは2.5 cps未満、より好ましくは2.0 cps未満である。

【0039】本発明のインクは優れた待機時間を有する。一般に、インクは少なくとも20秒の待機時間を有し、より一般的には約30秒から1000秒より大きく、最低の待機時間が少なくとも30秒であることが好ましい。

【0040】インクは、像様方式で適した基体に塗布され得る。基体へのインクの塗布は水性ベースインクとかみあう任意の適切なプロセスによって行われるが、このプロセスは、例えば、フレキシグラフィック印刷、ペンプロッター、連続ストリームインクジェット印刷、ドロップオンデマンドインクジェット印刷（ピエゾ電子及サーマルインクジェットプロセスを含む）等を含む。使用される基体は、水性ベースインクとかみあう任意の適切なプロセスであることができ、この基体は、普通紙、例えば、ゼロックス（登録商標）シリーズ10ペーパー、ゼロックス（登録商標）シリーズ4024ペーパー等、コート紙、例えば、ジュージョーから入手可能なもの、水性インク又はインクジェットプリンディングプロセス等に適した透明物質を含む。

【0041】

【実施例】本発明の特定の実施例は詳細に記載される。別の表示がない限り、全ての部とパーセントは重量である。

【0042】【実施例1】カーボンブラックインク分散液は、ラベン（Raven）5250（60g）、ロマール（Lomar）D（15gのナフタレンスルホネートナトリウム塩とホルムアルデヒドの共重合体、25重量%のカーボンブラック）及び蒸留水（全量で279.98g）を用いて製造される。カーボンブラック分散液は、磨砕

機（冷却装置を有するユニオンプロセス社（Union Process Corp.）のモデル01）を用いて混合される。均質な混合を確実にするためにこれらの物質は分割方法で磨砕機へ導入され、約30分粉碎され、良好な分散回復率

（399.2g、95.55%）が得られる。顔料分散液中に存在しているカーボンブラックは、約16.025%である。引き続いて、カーボンブラックインクは、上記のカーボン分散液を（26575-102、78.0g、5%のインク中のターゲットカーボンブラック含有量）、スルホラン（インク中で22.60g、9重量%のテトラメチレンスルホン）及び蒸留水（149.5g）をゆっくり混合（磁気攪拌）することによって製造される。上記インクの混合物の10分間の超音波処理の後で、この混合物は、10,000R. P. M.の速度でデュボンソルバル（Dupont Sorvall）遠心分離機で30分間遠心分離される。インクの混合物は0.8μmと0.6μmのメンブランフィルタを介して問題なく濾過される。得られたカーボンブラックインクは4.31%のカーボンブラック、9%のスルホラン、及び残りが水からなる。

【0043】【実施例2】上記のカーボンブラックインクは他のカーボンブラックインクを製造するために変更される。トリメチロールプロパン（TMP, 5.687g）及びスルホラン（8.062g）は加熱され、全体的に混合される。上記の混合物は、強力磁気攪拌によって実施例1で得られたカーボンブラックインクへゆっくり添加され、コロイド衝撃なしで完全な均質混合を確実にする。得られるインクの混合物はpH7.20へ調整され、一連のメンブランフィルタ（5.0μm/1.2μm/0.65μm）で濾過され、3.79%のカーボンブラック、15%のスルホラン、5%のTMP及び残りが水からなるカーボンブラックインクを得る。

【0044】カーボンブラックインクは600spiのトルナード（Tornado）サーマルインクジェット印刷ヘッドによってテストされる。優れた待機時間（1000秒）と周波数応答（7-8KHz）が上記のカーボンブラックインクに対して観察された。

【0045】【実施例3】

物質（重量%）	インク-1	インク-2
レバニルブラックA-SF（バイエル社（Bayer））	20%	—
ホスタファインブラックT（米国ヘキスト）	—	13.30%
スルホラン	10%	—
エチレングリコール	—	20.00%
イソプロパノール	—	3.50%
ポリエチレンオキシド	—	0.03%
水	70%	63.17%
性質：		
粘度（cps）	1.24	2.32
表面張力（ダイン/cm <sup>2</sup> ）	61.1	50.0



【0046】上記のインクは、ヒートシステム＝ウルトラソニック社 (Heat Systems-Ultrasonics) のソニケータ (Sonicator) モデル 350 を用いて 5 分間超音波処理される。インク 1 は 10,000 rpm で 5~10 分間遠心分離され、更に粒度分布が低減される。次に、上澄みは、大きい粒子を除去するために 1.0  $\mu$ m 濾紙でろ過される。それから、インクは、異なるプリンタ上でテストプリントされる。HP 1200C、HP 500C、ゼロックス 4004 パーソナルプリンタにおいて優れた画像が得られる。ヒートアンドディレイ (heat-and-delay (加熱及び遅延)) プロセス (HP 1200C) を用いてインクは速乾性であり、光学濃度 1.3 を有する高品質画像が得られる。プリントの水堅牢性 (耐水性) に優れている。

【0047】〔実施例 4〕タイフーン (Typhoon) B2 とラトル (Latour) プリンタは、持続性及び水堅牢性が高く、高品質なブラックインクを必要とする「ヒートアンドデレイ」カラー可能プリンタである。アクティブドライヤーの使用によって、優れたデキャップ時間又は待機時間を有するインクが必要とされる。

【0048】インクは、以下の化合物を用いて実施例 3 のプロセスに従って製造される。

- ・ 20%のスルホラン
- ・ 5%の PEG 400
- ・ 5%のカーボンブラック顔料分散液 (レバニル (A-SF))
- ・ 0.1%のダウシル (Dowicil) 200 殺生剤
- ・ 0.05%のポリエチレンオキシド 18.5k
- ・ 残りの%の蒸留水

【0049】インクは上記のように、600 spi プリンタ (HP 1200C) でテストされ、優れた待機時間 (>1000 秒)、高い光学濃度 (>1.3)、高周波数 (>8 KHz) を示し、インク液滴を 1 千万発吐出した後も全く塞栓が生じなかった。

【0050】〔実施例 5〕インクは、以下の化合物を用いて実施例 3 のプロセスに従って製造される。

- ・ 20%の 1,3-ジメチルイミダゾリドン
- ・ 5%の TMP
- ・ 7%のカーボンブラック顔料分散液 (レバニル (A-SF))
- ・ 0.1%のダウシル (Dowicil) 200 殺生剤
- ・ 0.05%のポリエチレンオキシド
- ・ 残りの%の蒸留水

【0051】インクは上記のように、600 spi プリンタ (HP 1200C) でテストされ、優れた待機時間 (>1000 秒)、高い光学濃度 (>1.2)、高周波数 (>7.5 KHz) を示す、インク液滴を 1 千万発吐出した後も全く塞栓が生じなかった。

【0052】上記の実施例において、ポリエチレンオキシドは任意の物質である。いくつかの具体例においては、ポリエチレンオキシドが顔料に吸収される恐れがあるので、このポリエチレンオキシドを省くことが好ましい。

【0053】

【発明の効果】本発明の水性インクジェット組成物は、上記構成としたので、高解像度のプリンタに使用可能であり、長い待機時間、良好な安定性、高光学濃度が得られるという優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者   ゲイリー   アール.   フェイグ  
アメリカ合衆国 14424   ニューヨーク州  
              カナンダイグア   グリンブル   ロード  
              6454

(72)発明者   レイモンド   ダブリュー.   ウォン  
カナダ国   エル5エム   4ジー8   オンタ  
              リオ州   ミシサウガ   クレジット   バレー  
              ロード   2508